

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Joerg HOEHNE, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: WAX-MODIFIED COATING COMPOSITIONS WITH IMPROVED ABRASION RESISTANCE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Germany	102 35 933.4	August 6, 2002
Germany	103 00 118.2	January 7, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, MCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 35 933.4

Anmeldetag: 06. August 2002

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Mit Wachs modifizierte Beschichtungsmittel mit verbesserten Abriebbeständigkeiten

IPC: C 09 D, C 08 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Januar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Faust'.

Faust

Mit Wachs modifizierte Beschichtungsmittel mit verbesserten Abriebbeständigkeiten

Härtbare Beschichtungsmittel, auf der Basis eines hydroxylfunktionellen Bindemittels und eines Polyisocyanates oder eines Polyester-Melaminharz-Systems, die ein suspendiertes, feinteiliges Polyamid enthalten, sind bekannt (EP B 0 047 508). Diese Beschichtungsmittel ergeben nach der Härtung eine wetterbeständige und lichtbeständige Beschichtung mit guter mechanischer Verformbarkeit, guter Abriebfestigkeit und guter Chemikalienfestigkeit.

Zur Zeit werden Polyamid-Feinpulver hauptsächlich auf Basis Polyamid 11 und Polyamid 12 in Lacken auf Polyurethan- und Polyesterbasis als Strukturmittel und Eigenschaftsverbesserer eingesetzt. Auch andere Bindemittelsysteme sind denkbar.

Anwendung finden diese Systeme hauptsächlich in der Coil-Coating Industrie, aber auch im Bereich der Holzlacke und immer mehr in allgemeinen industriellen Bereichen. Beispiele sind dabei Fußbodenbeläge oder in abriebfeste Holzlacke für Küchenmöbel (Arbeitsplatten).

In den derzeitigen Anwendungen nutzt man die sehr gute Abriebbeständigkeit der Polyamid-Pulver insbesondere als Strukturmittel, um die Langlebigkeit der Lacksysteme, z.B. im Bereich von Sonnenschutzsystemen (Rollladenstäbe) zu erhöhen. Im Coil-Coating Verfahren werden die Lacksysteme auf Aluminium- und auf Stahlbleche aufgetragen, die anschließend zu den gewünschten Bauteilen geschnitten und geformt werden.

Bei den bisher entwickelten Beschichtungsmitteln handelt es sich z.B. um Reaktivsysteme, die in Einbrennöfen zu einer Reaktion geführt werden und aushärten, wie zum Beispiel die Deblockierung von Isocyanaten bei Temperaturen über 160 °C und anschließende Reaktion mit Hydroxylendgruppen eines Polyesters.

Grundlage für die Verbesserung des Polyurethan- und/oder Polyester-Lacksystemes mit Polyamid 11-Pulvern und/oder Polyamid 12-Pulvern als Strukturmittel ist die Reaktion der nachweislich im Polyamid enthaltenen freien, reaktiven Endgruppen, hauptsächlich Carboxyl-

und Aminoendgruppen mit den im Ofen erzeugten reaktiven Komponenten. Hierbei erfolgt eine chemische Einbindung des Polyamids in den sich im Ofen bildenden Lackfilm.

Als weitere Komponente, um die Oberflächenbeschaffenheit und die Abriebbeständigkeit in
5 Lackfilmen zu beeinflussen, eignen sich Wachse, insbesondere mikronisierte PE-Wachse. Aus
lacktechnischer Sicht wirken sich hohe Konzentrationen von Wachsen aber auch negativ in
der Lackschicht aus. Die Lacke zeigen häufig eine hohe Fingerabdruckempfindlichkeit. Es
können Ausschwitterscheinungen an der Oberfläche auftreten, welche die Brillanz des Lackes
reduzieren oder sogar zu einer milchigen Eintrübung des Lackes führen können. Auch wurde
beobachtet, dass sich hohe Anteile an PE-Wachs nur noch unvollständig im Lack dispergieren
lassen. Durch die inhomogene Verteilung zeigte die fertige Lackschicht eine fleckige Struktur.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Beschichtungsmittel bereit zu stellen, welches die
aufgeführten Nachteile auch bei hohen Wachsanteilen nicht aufweist. Die Aufgabe wurde
15 gemäß den Patentansprüchen gelöst.

Überraschenderweise stellte sich heraus, dass man mit den oben beschriebenen
Beschichtungsmitteln, welche Polyamidpulver enthalten, eine erhebliche Verbesserung der
Abriebbeständigkeit des Lackfilmes erreicht, insbesondere dann, wenn erfindungsgemäß das
Polyamidpulver zuvor mit einem Wachs gecoatet wurde.
20

Hierbei wurde überraschend beobachtet, dass die Abriebbeständigkeit der Lackfilme am
größten ist, wenn ein mit Wachsen gecoatetes Polyamid-Pulver eingesetzt wird und größer ist,
als wenn Wachs und Polyamidpulver auf herkömmliche Weise getrennt dem Beschichtungs-
mittel zugesetzt werden.
25

Zudem lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Lacksystemen die oben genannten Nachteile
bei hohen Wachskonzentrationen wie Fingerabdruckempfindlichkeit, Ausschwitzen an der
Oberfläche und/oder milchige Trübung vermeiden, bzw. deutlich reduzieren.

Unsere Annahme, dass eine chemische Anbindung des Polyamid-Pulvers im Lackfilm durch ein Coating mit Wachs erheblich behindert wird und eine Ausreibung der Polyamid-Teilchen aus dem Lackfilm ermöglicht, traf nicht zu. Vielmehr stellten wir überraschend fest, dass sich trotz des Coatings eine vergleichbar gute chemische Anbindung der Polyamid-Endgruppen an die geblockten Reaktivsysteme im Einbrennofen ergibt.

Als Wachse im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich alle olefinischen und/oder Fischer-Tropsch Wachse. Diese können auch modifiziert eingesetzt werden. Beispiel für ein modifiziertes Wachs ist ein PTFE-haltiges PE-Wachs. Vorteilhaft haben diese Wachse Schmelzpunkte von 90 °C bis 160 °C.

Die folgenden Ausführungen sollen das erfindungsgemäße Produkt und seine Herstellung näher erläutern.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten gecoatete Polyamid-Pulver. Diese bestehen aus Polyamid-Pulver, welches vorzugsweise Polyamid 11 und/oder Polyamid 12 enthalten. Als Polyamid-Pulver können sowohl Mahlpulver, welche durch Vermahlen von Polyamid-Granulat hergestellt werden, als auch Fällpulver eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Polyamid 12-Pulver verwendet, die nach dem Fällverfahren gemäß DE 29 06 647 B1 (Hüls AG) hergestellt werden, da diese Pulver eine sehr homogene Kornform und eine poröse Oberfläche aufweisen.

Die mittlere Kornform d_{50} liegt bei den im Lackbereich eingesetzten Polyamid-Pulver bevorzugt zwischen 5 und 60 μm , jedoch finden für bestimmte Anwendungen auch größere Partikel bis d_{50} von etwa 150 μm Verwendung.

Die Polyamid-Pulver werden mit einem Wachs gecoatet. Dabei werden in der Regel zwischen 0,5 Teile und 10 Teile eines mikronisierten Wachses bezogen auf 100 Teile Polyamid-Pulver aufgezogen.

Das Wachs kann sowohl kalt gemischt im Dry-Blend, als auch durch Bondern oder jedes andere bekannte Heißmischverfahren auf das Polyamid aufgezogen werden, wobei zu beachten ist, dass die maximale Temperatur im Mischer unterhalb der Schmelztemperatur des Polyamid-Pulvers bleibt, damit das Polyamidpulver selbst nicht zu größeren Partikeln zusammenklebt oder sintert und es im Mischer zu keiner Belegung mit aufgeschmolzenen Polyamid kommt.

Das gecoatete Polyamid-Pulver wird im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in Anteilen zwischen 0,1 und 40 Gew.-% eingesetzt, wobei der Anteil bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.-% liegt, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 Gew.-% liegt.

Des weiteren enthalten solche Beschichtungsmittel Komponenten, wie sie in EP 0 047 508 A2 beschrieben sind. Die Lacksysteme beruhen auf einem hydroxylfunktionellen Bindemittel, welches mit Isocyanatgruppen eines Polyisocyanates reagiert. Beispiele dafür sind Polyester, Polyole, Polyether, Polyurethane, Polyglycole, Polyacrylate, Melaminharze, Vinylharze, Epoxyharze, Phenolharze, Harnstoffharze oder vergleichbare Polymere mit Hydroxylgruppen, sowie andere funktionelle Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen, wie zum Beispiel Amine, Polyaminoamide, etc.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten beispielsweise an geblocktem Polyisocyanat und hydroxylgruppenhaltigem Bindemittel in Summe 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, wobei, wie in EP 0 047 508 beschrieben das Verhältnis zwischen diesen beiden Komponenten zwischen 0,5 : 1 und 5 : 1 variieren kann.

Ferner können die Beschichtungsmittel diverse Lösemittel enthalten, sowie Farbstoffe, Pigmente und weitere handelsübliche Additive wie zum Beispiel UV-Stabilisatoren. Entsprechende Verbindungen sind ebenfalls in EP 0 047 508 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können mit allen gängigen Methoden auf die jeweilige Oberfläche aufgetragen werden, als nicht limitierende Beispiele seien Sprühlackier-

verfahren, Walzlackierverfahren, Bandlackierverfahren (Coil-Coating), Gieß- und Rakelverfahren genannt.

- Die mit dem Beschichtungsmittel versehene Oberfläche wird anschließend auf eine Temperatur erwärmt, bei der die Reaktivsysteme mit den funktionellen Gruppen des Bindemittels und des Polyamid-Pulvers reagieren können. Hierbei verläuft das Beschichtungsmittel zu einem Lackfilm und härtet aus. Die Erwärmung kann dabei sowohl in einem Ofen (Umluftofen) als auch durch Bestrahlung mit einer Wärmequelle oder durch Induktion erfolgen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne dass sie auf diese eingeschränkt wird:

Herstellung der gecoateten Beispielpolyamide

- 100 Teile eines Polyamid 12 Fällpulvers, welches gemäß DE 29 06 647 B1 hergestellt wurde, mit einer mittleren Kornverteilung $d_{10} = 7 \mu\text{m}$, $d_{50} = 21 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 38 \mu\text{m}$ werden mit verschiedenen Wachsen gemäß Tabelle 1 jeweils 3 Minuten auf einem 10 L Henschel Schnellmischer bei 600 U/min intensiv gemischt. Die Leistungsaufnahme des Mischer liegt jeweils bei ca. $3,4 \cdot 10^4 \text{ W}$.

Tabelle 1: Polyamid-Pulver für Klarlacke

Produkt	Wachstyp	Wachsanteil
Polyamid A	VESTOWAX 1012	5 Teile
Polyamid B	Lanco-Wax TF1778	5 Teile
Polyamid C	Comomulus VP 45	5 Teile
Polyamid D	Lanco PE1500 SF	5 Teile
Polyamid E	-	0 Teile

Des weiteren wurde das Polyamid 12 Fällpulver als Vergleichsbeispiel ohne Wachs eingesetzt, als Polyamid E gekennzeichnet. Mit den Polyamid-Pulvern wurde ein Klarlack gemäß

- Tabelle 2 hergestellt:

Tabelle 2: Zusammensetzung Klarlack

Polyesterharz ölfrei	45 %
Polyisocyanat blockiert	15 %
Polyacrylat	1 %
DBTL (Katalysator)	0,2 %
Polyamid 12-Pulver (Polyamid A-E)	0 – 10 %
Lösemittelgemisch (aromatische Kohlenwasserstoffe)	ad 100 %



Einige Lacke enthalten zusätzlich 1 % mikronisiertes Wachs (siehe Tabelle 3).

- 5 Mit den Lacken wurden Probebeschichtungen mit 20 µm Trockenschichtdicke auf Aluminiumblech erzeugt. Die Abriebfestigkeit wurde nach DIN ISO 53754 mit einem Taberabraser 2 x 50 g CS 10 Rollen 3000 Umdrehungen. Die Abriebwerte sind in Tabelle 3a und 3b zusammengestellt.

10 **Tabelle 3a:**

Beispiel	Polyamid-Pulver	Mikronisiertes Wachs	Abrieb [mg]
1. (Nullprobe)	-	-	90
2. (Vergleich)	10 % Polyamid E	-	72
3.	10 % Polyamid A	-	58
4.	10 % Polyamid B	-	62
5.	10 % Polyamid C	-	62
6.	10 % Polyamid D	-	57



Tabelle 3b:

Beispiel	Polyamid-Pulver	Mikronisiertes Wachs	Abrieb [mg]
7. (Nullprobe)	-	1,5 % VESTOWAX 1012	52
8. (Vergleich)	10 % Polyamid E	1,5 % VESTOWAX 1012	53
9.	10 % Polyamid A	1 % VESTOWAX 1012	30

Patentansprüche:

1. Härtpbares Beschichtungsmittel auf Basis eines hydroxylfunktionellen Bindemittels und eines Polyisocyanates, welches ein suspendiertes, feinteiliges Polyamid enthält,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamid-Pulver mit Wachs gecoatet ist.
2. Härtpbares Beschichtungsmittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Wachse olefinische und/oder Fischer-Tropsch Wachse eingesetzt werden.
3. Härtpbares Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Wachse mit einem Schmelzbereich von 90 bis 160 °C eingesetzt werden.
4. Härtpbares Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamid-Pulver Polyamid 11 und/oder Polyamid 12 enthält.
5. Härtpbares Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamid-Pulver ein Polyamid 12 Fällpulver enthält.
6. Verwendung eines härtpbaren Beschichtungsmittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Beschichten von Aluminium- und Eisen-Coils.
7. Verwendung eines härtpbaren Beschichtungsmittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Beschichten von Holzoberflächen.
8. Verwendung eines härtpbaren Beschichtungsmittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Beschichten von Fußbodenoberflächen.

9. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Beschichtungsmittels auf der Basis eines hydroxylfunktionellen Bindemittels und eines geblockten Polyisocyanates, welches ein suspendiertes, feinteiliges Polyamid enthält,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass das Polyamid-Pulver vor der Zugabe zum Beschichtungsmittel mit Wachs gecoatet wird.

Zusammenfassung:

Es wird ein härtpbares Beschichtungsmittel auf der Basis eines hydroxylfunktionellen Bindemittels und eines geblockten Polyisocyanates, welches ein suspendiertes, feinteiliges
5 und mit Wachs gecoatetes Polyamid enthält, beschrieben, das stark verbesserte Abriebwerte aufweist.